

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-044111

(43)Date of publication of application : 16.02.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 06-196198

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.07.1994

(72)Inventor : ISHIYAMA TAKAO
NAKAMURA TATSUYA
CHIBA TATSUHIKO
INABA KOJI

(54) PRODUCTION OF TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a toner excellent in blade cleanability in an electrophotographic process and not deteriorating image quality even in the case of copying repeated plural times.

CONSTITUTION: When a polymerizable monomer system contg. at least a low softening point material and a colorant is polymerized in a medium to produce a toner for developing an electrostatic charge image, the low softening point material is contained by 5-30 pts.wt. per 100 pts.wt. polymerizable monomer and practically spherical particles having $>8.00 \times 10^3$ to 1.00×10^9 dyn/cm² of storage elastic modulus G' as one of dynamic viscoelasticity parameters obtd. by a sinusoidal vibration method are deformed by applying external force.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-44111

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087			
	9/08			
			G 0 3 G	9/ 08
				3 8 4
				3 2 1
				3 6 5
			審査請求	未請求 請求項の数4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平6-196198	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月29日	(72) 発明者	石山 孝雄 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	中村 達哉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	千葉 建彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 電子写真プロセスにおけるブレードクリーニング性及び、複数枚の複写に対しても画質の劣化が発生しない優れた静電荷像現像用トナーの製造方法を提供するものである。

【構成】 少なくとも低軟化点物質及び着色剤を含有する重合性単量体系を媒体中で重合して得られる静電荷像現像用トナーの製造方法において、重合性単量体100重量部に対し、低軟化点物質を5～30重量部含有し、且つ、正弦波振動法によって得られる動的粘弾性パラメータのうち、貯蔵弾性率 G' が $8.00 \times 10^3 < G' \leq 1.00 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ なる範囲下、これに外的な力を加えることで実質的に真球状の該粒子を異形化せしめることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも低軟化点物質及び着色剤を含む重合性単量体系を媒体中で重合して得られる静電荷像現像用トナーの製造方法において、重合性単量体 100 重量部に對し、低軟化点物質を 5～30 重量部含有し、且つ、正弦波振動法によって得られる動的粘弾性パラメータのうち、貯蔵弾性率 G' が $8.00 \times 10^3 < G' \leq 1.00 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ なる範囲下、これに外的な力を加えることで實質的に真球状の該粒子を異形化せしめることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 2】 外的な力を加える方法が、湿式メディア型分散機によるものであって、そのメディアに比重 d が $0.92 \leq d \leq 2.10$ の合成樹脂粒子を用いることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 3】 外力を加える前のトナーが、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いたトナーの断層面測定方法で低軟化点物質が外殻樹脂層で内包化され、且つ、直接重合法で製造されたトナーである請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 4】 低軟化点物質が、炭素数 10 以上の長鎖エステル部分を 1 個以上有するエステルワックスである請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法などに用いられる静電荷像現像用トナーに関し、特にブレードクリーニング性に優れ、複数枚の複写に対しても画質の劣化が発生しない静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第 2,297,691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報及び同 43-24748 号公報等に記載されている如く、多くの方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱圧力、或いは溶剤蒸気などにより定着し複写画像を得るものである。

【0003】そして、感光体上に転写せずに残ったトナーは、種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0004】従来、これらの目的に用いるトナーは一般に熱可塑性樹脂中に染・顔料からなる着色剤を熔融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所望の粒径を有するトナーを製造してきた。

【0005】この製造方法はかなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限、すなわちトナー用材料の選択

範囲に制限がある。例えば樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に可能な製造装置で微粉碎し得るものでなければならぬ。ところが、こういった要求を満たすために樹脂着色剤分散体を脆くすると、実際に高速で微粉碎した場合に形成された粒子の粒径範囲が広くなり易く、特に比較的大きな割合の微粒子がこれに含まれるという問題が生じる。更に、このように脆性の高い材料は、複写機等現像用を使用する際、更なる微粉碎ないしは粉化を受けやすい。また、この方法では、着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ完全に均一に分散することは困難であり、その分散の度合によっては、カブリの増大、画像濃度の低下や混色性・透明性の不良の原因となるので、分散に注意を払わなければならない。また、破断面に着色剤が露出することにより、現像特性の変動を引き起こす場合もある。

【0006】一方、これら粉碎法によるトナーの問題点を克服するため、特公昭 36-10231 号公報、同 43-10799 号公報及び同 51-14895 号公報等により懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。懸濁重合法においては、重合性単量体、着色剤、重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を、均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。

【0007】この方法は、粉碎工程が全く含まれないため、トナーに脆性が必要ではなく、軟質の材料を使用することができ、また、粒子表面への着色剤の露出等が生じず、均一な摩擦帯電性を有するという利点がある。また、分級工程の省略をも可能にするため、エネルギーの節約、時間の短縮、工程収率の向上等、コスト削減効果が大きい。

【0008】しかし、この方法によって得られるトナーの形状が實質的に真球状であることから、上述の電子写真プロセスのうちのクリーニング、とりわけブレードクリーニングを行う際にトナー粒子のすりぬけ等によるクリーニング不良が発生し、複写画の品質を著しく損うことがある。

【0009】これを防止する目的で、實質的に真球状のトナーの異形化処理の方法として、例えば、油圧プレスによる方法（特開平 2-256061 号公報）、ボールミルによる方法（同 2-256067 号公報）や、アニューラ型湿式メディア分散機による方法（同 2-256068 号公報）などが提案されている。

【0010】これらの場合、該トナーに異形化処理を施すのに比較的高いエネルギーで行なわなければならないため、低軟化点物質を全く含まないか、あるいはその含有量が少ない場合には該粒子を異形化せしめることが可能であるが、本発明の如く、多量に低軟化点物質を含有

する系への適用は困難となる。

【0011】即ち、これらによる異形化処理では結着剤樹脂が急激な変形によって破壊され、場合によっては、低軟化点物質が洩出し、系全体を汚染するばかりでなく、充分な複写画質を得ることができない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナーの製造方法を提供するものである。

【0013】即ち、本発明の目的は、電子写真プロセスにおけるブレードクリーニング性に優れ、複数枚の複写に対しても画質の劣化が発生しない静電荷像現像用トナーの製造方法を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段及び作用】上述の目的は、下記の本発明によって達成される。

【0015】即ち、少なくとも低軟化点物質及び着色剤を含有する重合性単量体系を媒体中で重合して得られる静電荷像現像用トナーの製造方法において、重合性単量体100重量部に対し、低軟化点物質を5～30重量部含有し、且つ、正弦波振動法によって得られる動的粘弾性パラメータのうち、貯蔵弾性率 G' が $8.00 \times 10^3 < G' \leq 1.00 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ なる範囲下、これに外的な力を加えることで実質的に真球状の該粒子を異形化せしめる。

【0016】また、外的な力を加える方法が湿式メディア型分散機によるものであって、そのメディアに比重 d が $0.92 \leq d \leq 2.10$ の合成樹脂粒子を用いる。

【0017】本発明のトナーを製造する方法としては、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法等を用いトナーを製造することが可能である。

【0018】しかしながら、分散重合法においては、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択が狭いことや有機溶剤の利用が廃溶剤の処理や溶剤の引火性に関する観点から製造装置が複雑で煩雑化しやすい。ソープフリー重合に代表される乳化重合法は、トナーの粒度分布が比較的揃うため有効であるが、使用した乳化剤や開始剤末端がトナー粒子表面に存在し時に環境特性を悪化させやすい。

【0019】本発明においては、比較的容易に粒度分布がシャープで $4 \sim 8 \mu\text{m}$ 粒径の微粒子トナーが得られる常圧下での、または、加圧下での懸濁重合法が特に好ましい。この理由としては、粒度分布が均一であるならば、本発明の異形化処理が均一に施せるからである。一

旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめる所謂シード重合法も本発明に好適に利用することができる。また、乳化剤をほとんど使わないか全く使用せずに予め一次乳化重合粒子を形成せしめた後、塩析処理か水系で反対電荷を有する重合粒子を添加して会合せしめる所謂塩析会合法やヘテロ凝集法によるトナーもまた好ましく用いることができる。更に、本発明に用いられるトナーの異形化方法は特に限定されるものではないが、メディアに合成樹脂粒子をもちいた湿式メディア型分散機の使用が好ましい。この理由としては、衝撃力、剪断力を与える際のメディアとトナーとの動的粘弾性の観点でのバランスが得やすいからである。

【0020】本発明に用いられるより好ましいトナーは、ルーゼックスで測定したトナーの形状係数 $SF-1$ が $110 \sim 135$ で有り且つ、低軟化点物質を5～30重量%含有し、更に透過電子顕微鏡(TEM)を用いたトナーの断面測定方法で低軟化点物質が、外殻樹脂層で内包化された直接重合法を用いて製造されたものであって、トナーの動的粘弾性測定から得られる貯蔵弾性率 G' が $8.00 \times 10^3 < G' \leq 1.00 \times 10^9$ の範囲下で上述の如き方法によって、機械的外力を加えて異形化処理されたものである。

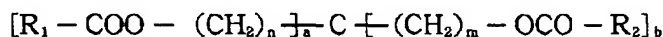
【0021】定着性の観点から多量の低軟化点物質をトナーに含有せしめる必要性から必然的に低軟化点物質を外殻樹脂中に内包化せしめる必要がある。内包化せしない場合のトナーは、粉碎工程において特殊な凍結粉碎を利用しないと十分な微粉碎化ができず結果的に粒度分布の広いものしか得られず、装置へのトナー融着も発生し甚だ好ましくない。また冷凍粉碎においては、装置への結露防止策のため装置が煩雑化したり、仮にトナーが吸湿した場合においてはトナーの作業性低下を招き、更に乾燥工程を追加することも必要となり問題となる。低軟化点物質を内包化せしめる具体的方法としては、水系媒体中での材料の極性を主要単量体より低軟化点物質の方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は単量体を添加せしめることで低軟化点物質を外殻樹脂で被覆した所謂コアシェル構造を有するトナーを得ることができる。トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件、例えばローターの周速、パス回数、攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状又は、水溶液中での固形分濃度等を制御することにより所定の本発明のトナーを得ることができる。

【0022】本発明においてトナーの断面を測定する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後温度 40°C の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロームを用い薄片状のサン

ルを切り出し透過電子顕微鏡 (TEM) を用いトナーの断層形態を測定した。本発明においては、用いる低軟化点物質と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。代表的な一例を図 1 に示す。明らかに低軟化点物質が外殻樹脂で内包化されていることが観測された。

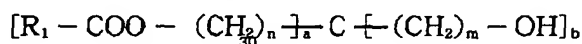
【0023】本発明に用いられる低軟化点物質としては、ASTM D3418-8 に準拠し測定された主体極大ピーク値が、40～90℃を示す化合物が好まし
10 い。極大ピークが40℃未満であると低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が弱くなりフルカラートナーには好ましくない。一方、極大ピークが、90℃を超えると定着温度が高くなり、定着画像表面を適度に平滑化せしめることが困難となり混色性の点から好ましくない。更に直接重合法によりトナーを得る場合においては、水系で造粒、重合を行うため極大ピーク値の温度が高いと、主に造粒中に低軟化点物質が析出してきて懸濁系を阻害するため好ましくない。

<エステルワックスの一般構造式①>



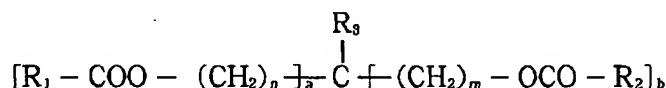
【0027】〔式中、a 及び b は 0～4 の整数を示し、a + b は 4 であり、R₁ 及び R₂ は炭素数が 1～40 の有機基を示し、且つ R₁ と R₂ との炭素数差が 10 以上である基を示し、n 及び m は 0～15 の整数を示し、n と m

<エステルワックスの一般構造式②>



【0029】〔式中、a 及び b は 0～4 の整数を示し、a + b は 4 であり、R₁ は炭素数が 1～40 の有機基を示し、n 及び m は 0～15 の整数を示し、n と m が同時

<エステルワックスの一般構造式③>



【0031】〔式中、a 及び b は 0～3 の整数を示し、a + b は 3 以下であり、R₁ 及び R₂ は炭素数が 1～40 の有機基を示し、且つ R₁ と R₂ との炭素数差が 10 以上である基を示し、R₃ は炭素数が 1 以上の有機基を示し、n 及び m は 0～15 の整数を示し、n と m が同時に 0 になることはない。〕

【0032】本発明で好ましく用いられるエステルワックスは、硬度 0.5～5.0 を有するものが好ましい。エステルワックスの硬度は、直径 20mm φ で厚さが 5mm の円筒形状のサンプルを作製した後、例えば島津製作所製ダイナミック超微小硬度計 (DUH-200) を

【0024】本発明の極大ピーク値の温度の測定には、例えばパーキンエルマー社製 DSC-7 を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルは、アルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度 10℃/min. で測定を行う。

【0025】具体的にはパラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュアトロピッシュワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、エステルワックス及びこれらの誘導体又はこれらのグラフト/ブロック化合物等が利用できる。好ましくは下記一般構造式で示す炭素数が 10 以上の長鎖エステル部分を 1 個以上有するエステルワックスが、OHP の透明性を阻害せずに耐高温オフセット性に効果を有するので本発明においては特に好ましい。本発明に好ましい具体的なエステルワックスの代表的化合物の構造式を以下に一般構造式①、一般構造式②及び一般構造式③として示す。

【0026】

【化 1】

が同時に 0 になることはない。〕

【0028】

【化 2】

に 0 になることはない。〕

【0030】

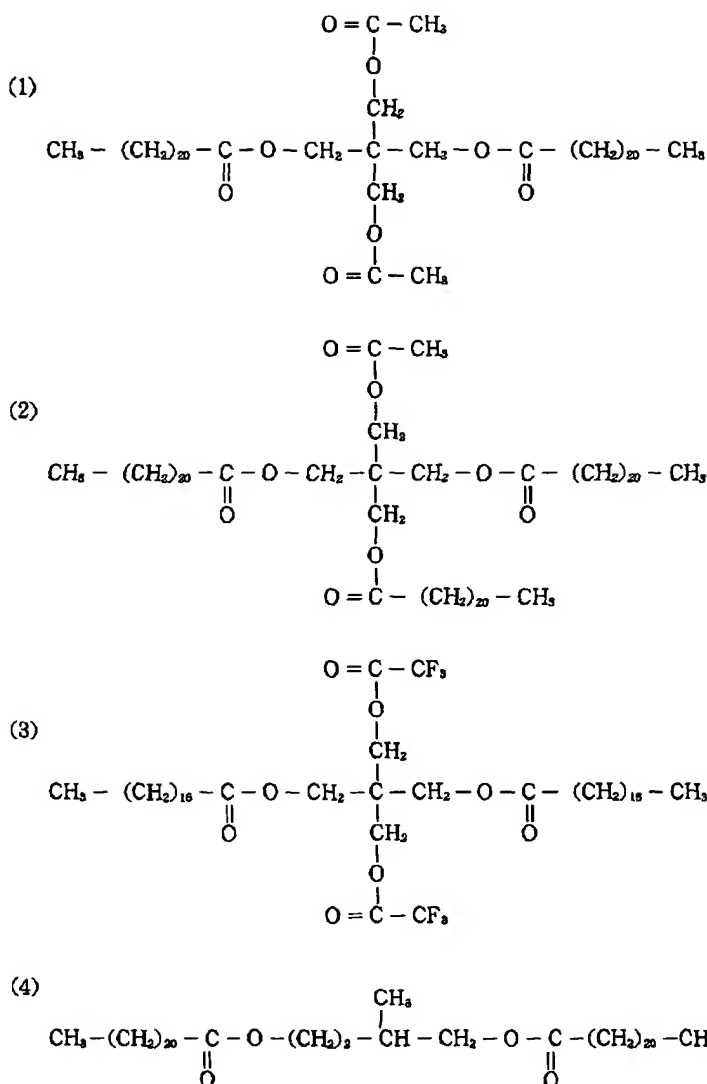
【化 3】

40 用いビッカース硬度を測定した値である。測定条件は、0.5g の荷重で負荷速度が 9.67mm/秒の条件で 10μm 変位させた後 15 秒間保持し、得られた打痕形状を測定しビッカース硬度を求める。本発明に好ましく用いられるエステルワックスの硬度は、0.5～5.0 の値を示す。硬度が 0.5 未満の低軟化点物質では定着器の圧力依存性及びプロセススピード依存性が大きくなり、耐高温オフセット効果の発現が不十分となりやすく、他方 5.0 を超える場合ではトナーの保存安定性に乏しく、離型剤自身の自己凝集力も小さいため同様に高温オフセットが不十分となりやすい。具体的化合物とし

ては、下記化合物が挙げられる。

【化 4】

【0033】



【0034】近年、両面画像の必要性も増してきており、両面画像を形成せしめる際には、最初に表面に形成された転写紙上のトナー像が次に裏面に画像を形成する時にも定着器の加熱部を再度通過する可能性があり、よりトナーの耐高温オフセット性を十分に考慮する必要がある。その為にも本発明においては、多量の低軟化点物質の添加が必須となる。具体的には、低軟化点物質をトナー中に5～30重量%添加することが好ましい。5重量%未満の添加では十分な耐高温オフセット性を示さず、更に両面画像の定着時において裏面の画像がオフセット現象を示す傾向がある。また30重量%を超える場合は、重合法による製造において造粒時にトナー粒子同士の合いが起きやすく、粒度分布の広いものが生成しやすく、本発明には不適当であった。

【0035】本発明に用いられる外殻樹脂としては、一般的に用いられているスチレンー（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレンーブ

タジエン共重合体を利用することが出来る。重合法による直接トナーを得る方法においては、それらの単量体が好ましく用いられる。具体的にはスチレン、o（m，p）ーメチルスチレン，m（p）ーエチルスチレン等のスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸メチル，（メタ）アクリル酸エチル，（メタ）アクリル酸プロピル，（メタ）アクリル酸ブチル，（メタ）アクリル酸オクチル，（メタ）アクリル酸ドデシル，（メタ）アクリル酸ステアシル，（メタ）アクリル酸ベヘニル，（メタ）アクリル酸2ーエチルヘキシル，（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル，（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル等の（メタ）アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン，イソプレン，シクロヘキセン，（メタ）アクリロニトリル，アクリル酸アミド等のエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独または一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版IIIーP139～192（John Wiley & Sons社製）

に記載の理論ガラス温度 (T_g) が、 $40 \sim 75^\circ\text{C}$ を示すように単量体を適宜混合し用いられる。理論ガラス転移温度が 40°C 未満の場合には、トナーの保存安定性やトナーの耐久安定性の面から問題が生じ、一方 75°C を超える場合は定着点の上昇をもたらす、特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色が不十分となり色再現性に乏しく、更に OHP 画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。

【0036】外殻樹脂の分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定される。具体的 GPC の測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で 20 時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に低軟化点物質は溶解するが外殻樹脂は溶解し得ない有機溶剤 (例えばクロロホルム) を加え十分洗浄を行った後、THF (テトラヒドロフラン) に可溶した溶液を孔径が $0.3 \mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製 150C を用い、カラム構成は昭和電工製 A-801、802、803、804、805、806、807 を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。得られた樹脂成分の数平均分子量 (M_n) は、 $5000 \sim 1,000,000$ で有り、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) は、 $2 \sim 100$ を示す外殻樹脂が本発明には好ましい。

【0037】本発明においては、外殻樹脂中に低軟化点物質を内包化せしめるため外殻樹脂の他に更に極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと (メタ) アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、外殻樹脂又は単量体と反応しうる不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。不飽和基を有する極性樹脂を含む場合においては、外殻樹脂層を形成する単量体と架橋反応が起きフルカラー用トナーとしては、極めて高分子量になり四色トナーの混色には不利となり好ましくない。

【0038】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0039】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー 12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168 等が好適に用いられる。

【0040】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合

物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.

I. ピグメントレッド 2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254 が特に好ましい。

【0041】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー 1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66 等が特に好適に利用できる。

【0042】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP 透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂 100 重量部に対し 1～20 重量部添加して用いられる。

【0043】黒色着色剤としてカーボンブラック以外に特に磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂 100 重量部に対し 40～150 重量部添加して用いられる。

【0044】本発明に用いられる荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に本発明において直接重合法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリークスアレーン等が利用でき、ポジ系として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。該荷電制御剤は樹脂 100 重量部に対し 0.5～10 重量部が好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像法を用いた場合においては、キャリアとの摩擦帯電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像法を用いた場合においてもブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0045】本発明に直接重合法を利用する場合には、重合開始剤として例えば、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-

メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物系重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し 0.5~2.0 重量% 添加され用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0046】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0047】本発明のトナー製造方法として懸濁重合を利用する場合には、用いる分散剤としては、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等を水相に分散させて使用できる。これら分散剤は、重合性単量体 100 重量部に対して 0.2~2.0 重量部を使用することが好ましい。

【0048】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速搅拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速搅拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合法に好ましい分散剤を得ることができる。

【0049】また、これら分散剤の微細化の為に、0.001~0.1 重量部の界面活性剤を併用してもよい。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0050】本発明のトナー製造方法に直接重合法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。

【0051】即ち、重合性単量体中に低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定

剤を含有する水相中に通常の搅拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように搅拌速度、時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の搅拌を行えば良い。重合温度は 40℃ 以上、一般的には 50~90℃ の温度に設定して重合を行うのが良い。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、現像剤定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。懸濁重合法においては、通常単量体系 100 重量部に対して水 300~3000 重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0052】上記のようにして得た重合トナーに対し、該トナー粒子の正弦波振動法から得られる動的粘弾性パラメータのうち貯蔵弾性率 G' が $8.00 \times 10^3 < G' \leq 1.00 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ となる範囲下、メディアに合成樹脂粒子（ビーズ）を用いた湿式メディア型分散機内へ導入し、機械的外力を加え、異形化処理を行う。次いで、異形化された該粒子を洗浄濾過により回収し、乾燥する。

【0053】本発明において、該粒子の貯蔵弾性率 G' が $8.00 \times 10^3 < G' \leq 1.00 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲下で異形化処理を行う理由は、該粒子の変形と破壊とのバランスが得られるためであり、貯蔵弾性率 G' が $8.00 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$ 以下では該粒子同士の合着が発生し、 $1.00 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ をこえると、該粒子が破壊され所望のトナーが得られない。

【0054】また、メディアとして用いる合成樹脂粒子の比重 d が、衝撃エネルギー、動的粘弾性特性の観点から、 $0.92 \leq d \leq 2.10$ であることが好ましい。具体的には、ポリエチレン（PE）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリテトラフロロエチレン（PTFE）、ポリスチレン（PS）、ポリスチレン-アクリロニトリル共重合体（AS）等が挙げられる。

【0055】更に、二成分系現像剤とする場合は、得られたトナー粒子にキャリアを添加混合して現像剤とする。

【0056】該粒子の貯蔵弾性率は、レオメーター RDA-II（レオメトリック社製）における温度分散測定より求めた。

【0057】測定条件は、

測定周波数	1 Hz
測定ジオメトリー	パラレルプレート（直径 8 mm）
測定温度範囲	30~95℃
昇温速度	2℃/分
とした。	

【0058】該粒子の異形化度を表わす指標として、形状係数を示すSF-1の値を用いた。

【0059】SF-1の算出にあたっては、FE-SEM (S-800:日立製作所製)を用い、トナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報をインタ

$$\text{形状係数SF-1} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

ーフェースを介して画像解析装置Luzex3 (ニレコ社製)に導入し、解析し、次式

【0060】

【数1】

MXLNG : 絶対最大長

AREA : トナーの投影面積

10

より求めた。

【0061】SF-1>110の場合を異形化と定義した。

【0062】

【実施例】本発明を以下の実施例により具体的に説明する。

【0063】実施例1

本実施例に用いるシアントナーは、次の如くして調製した。高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リット

スチレン単量体	165重量部
n-ブチルアクリレート単量体	35重量部
C. I. ピグメントブルー15:3	13重量部
飽和ポリエステル	9重量部
(テレフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA 酸価13, ビーク分子量7000)	
サリチル酸金属化合物	2重量部
化合物(1)	60重量部
(DSCにおけるピーク温度59.4℃)	

【0065】上記混合物をアトライターを用い2時間分散させた後、重合開始剤である2, 2'-アゾビス

(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10重量部を添加した分散物を分散媒中に投入し、回転数を維持しつつ13分間造粒した。その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を変え、内温を80℃に昇温させ50℃で重合を10時間継続させた。重合終了後スラリーを一部分サンプリングし、更に洗浄後乾燥せしめ、得られたシアントナーの物性を測定した。コールターカウンターを用い測定したシアントナーの重量平均径は、6μmであり、個数変動係数が28%であり、SF-1が105であった。TEM観察の結果、低軟化点物質である化合物(1)が外殻樹脂で覆われた構造を示していた。

【0066】また、該シアントナーを、加圧成形機を用いて常温下400kg/cm²の圧力で5分間加圧圧縮し、直径8mm、厚さ3.0mmの錠剤を成形した。

【0067】これを、前述のレオメータ(PDAII:レオメトリック社)を用いて、スラリーと同一温度における貯蔵弾性率の測定を行った。

【0068】この時の該重合粒子の正弦波振動法から得られる貯蔵弾性率G'は、5.95×10⁵dyne/cm²であった。

ル用四つ口フラスコ中にイオン交換水710重量部と0.1モル/リットル-Na₃PO₄水溶液450重量部を添加し回転数を12000回転に調製し、65℃に加熱せしめた。ここに1.0モル/リットル-CaCl₂水溶液68重量部を徐々に添加し微小な難水溶性分散剤Ca₃(PO₄)₂を含む分散媒系を調製した。一方、分散質系は、

【0064】

【0069】前記スラリーを80℃に保ち、これに機械的衝撃力を与えるために湿式メディア型分散機(アベックスミル:コトブキ技研製)内へ導入し、メディアに直径0.75mmのPMMA樹脂ビース(比重1.19)を用い、充填率70体積%下、750rpmで75秒間処理した。その後、0.5規定の塩酸洗浄、水洗によって、該トナーズラリー中の分散安定剤を除去し、加圧濾過、乾燥の操作を経てトナーを得た。

【0070】このトナーの異形化度を評価するために形状係数SF-1を求めたところ、SF-1=121で異形化処理されていた。

【0071】更に、この複写画質の耐久性及びブレードクリーニング性の向上効果を調べる目的で、フルカラー複写機(CLC500改造機、キヤノン製)を用いて耐久性試験を実施したところ、10,000枚の連続複写においても、複写画質の劣化やブレードクリーニング不良による縦すじの発生は観察されず、良好な耐久性、クリーニング性の向上が得られた。

【0072】実施例2

スラリー温度を40℃とし、該トナー粒子の正弦波振動法から得られる貯蔵弾性率G'を8.98×10⁵dyne/cm²とした以外は、実施例1と全く同様の操作

を行った。

【0073】この時のSF-1は119であり、複写画質耐久性、ブレードクリーニング性共に良好な結果が得られた。

【0074】実施例3

樹脂メディアビーズに1.0mmφのポリエチレン(比重0.92)を用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。この時のSF-1は、131であり、良好な異形化が得られていた。更に、複写画質耐久性、ブレードクリーニング性も良好であった。

【0075】実施例4

樹脂メディアビーズに3.0mmφのポリテトラフルオロエチレンを用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。この時のSF-1は133であり、良好な異形化が得られた。また、複写画質耐久性、ブレードクリーニング性も良好であった。

【0076】実施例5

化合物(1)の代わりに化合物(2)を用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。

【0077】このときの該トナー粒子の正弦波振動法により得られる貯蔵弾性率は、 $8.82 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ であり、形状係数SF-1は124で、異形化処理されていた。また、複写画質の耐久性、ブレードクリーニング性は良好であった。

【0078】実施例6

化合物(1)の代わりに化合物(2)を用い、樹脂メディアにポリエチレンビーズ(PE)を用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。

【0079】このときの該トナー粒子の正弦波振動法から得られる貯蔵弾性率は、 $8.82 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ であり、形状係数SF-1は119であり、異形化処理されていた。また、複写画質の耐久性、ブレードクリーニング性ともに良好であった。

【0080】実施例7

化合物(1)の代わりに化合物(2)を用い、樹脂メディアにPTFEを用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。

【0081】このときの該トナー粒子の正弦波振動法から得られる貯蔵弾性率 G' は、 $8.82 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ であり、SF-1は127であり、充分に異形化処理されていた。また、このトナーの画質耐久性、ブレードクリーニング性ともに良好であった。

【0082】実施例8

化合物(1)の代わりに化合物(3)を用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。この時の該トナー粒子の貯蔵弾性率 G' は、 $7.20 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ であり、SF-1は121と良好に異形化処理されていた。また、このトナーの画質耐久性、ブレードクリーニング性ともに良好であった。

【0083】実施例9

スラリー温度を40℃とし、化合物(1)の代わりに化合物(4)を用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。この時の該トナー粒子の貯蔵弾性率 G' は $1.00 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ であり、SF-1は111と十分に異形化処理されていた。また、このトナーの画質耐久性、ブレードクリーニング性ともに良好であった。

【0084】実施例10

スラリー温度を40℃、化合物(1)の添加量を10重量部とした以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。このときの該トナー粒子の貯蔵弾性率 G' は $1.04 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ であり、形状係数SF-1は118と充分に異形化処理されていた。また、このトナーの画質耐久性、ブレードクリーニング性ともに良好であった。

【0085】実施例11

スラリー温度を90℃、化合物(1)の添加量を10重量部とし、樹脂メディアにPEを用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。このときの該トナー粒子の貯蔵弾性率 G' は $8.72 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$ であり、形状係数SF-1は131と充分に異形化されていた。また、このトナーの画質耐久性、ブレードクリーニング性ともに良好であった。

【0086】実施例12

スラリー温度を90℃、化合物(1)の添加量を10重量部とし、樹脂メディアにPTFEを用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。このときの該トナー粒子の貯蔵弾性率 G' は $8.72 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$ であり、形状係数SF-1は134と充分に異形化されていた。また、このトナーの画質耐久性、ブレードクリーニング性ともに良好であった。

【0087】比較例1

懸濁重合によって得られた全く外力を加えないトナーを用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。該トナーの形状係数SF-1は105であった。また、ブレードクリーニングの評価では、わずか10枚の耐久で不良が発生した。

【0088】比較例2

スラリー温度を30℃とし、正弦波振動法で得られる重合トナー粒子の正弦波振動法から得られる貯蔵弾性率を $1.24 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ とした以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。この時の形状係数SF-1は139と異形化されていたが、200倍の光学顕微鏡観察の結果、破碎された重合トナー粒子が多く観察された。また、複写画質耐久性評価においては、わずか100枚の耐久で画像の白ぬけが発生した。

【0089】比較例3

スラリー温度を95℃とし、正弦波振動法で得られる重合トナー粒子の貯蔵弾性率を $1.49 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$ とした以外は、全く実施例1と同様の操作を行

った。この場合、異形化処理時に重合トナー粒子同士の合着、凝集により塊状となって、所望するトナーは得られなかった。

【0090】比較例4

化合物(1)の添加量を10重量部とし、スラリー温度を30℃とした以外は、実施例1と全く同様の操作を実施した。異形化処理時にトナー粒子の破碎に基づく合着が発生し、所望のトナーは得られなかった。この時のトナー粒子の貯蔵弾性率 G' は、 $3.22 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ であった。

【0091】比較例5

スラリー温度を30℃とし、化合物(1)の代わりに化合物(2)を用い、メディアに直径1.00mmのPE粒子を使用した以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。このときのトナー粒子の貯蔵弾性率 G' は $2.14 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ であり、形状係数 $SF-1$ は106であり、異形化処理されていなかった。また、ブレードクリーニング性においては、わずか10枚でクリ

ーニング不良が発生した。

【0092】比較例6

スラリー温度を95℃とし、化合物(1)の代わりに化合物(3)を用い、メディアに直径3.00mmのPTFEを用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。この場合、異形化処理の際、トナー同士の融着が発生し、所望のトナーは得られなかった。この時の貯蔵弾性率 G' は、 $1.99 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$ であった。

10 【0093】比較例7

スラリー温度を30℃とし、化合物(1)の代わりに化合物(4)を用い、その添加量を10重量部とした以外は、実施例1と全く同様の操作を行った。異形化処理の際、トナー粒子の破碎に基づく合着が発生し、所望のトナーは得られなかった。このときの貯蔵弾性率は、 $5.10 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ であった。

【0094】

【表1】

	エステルワックス 化合物量 ¹⁾	メディア			トナー粒子 貯蔵弾性率 (dyne/cm^2)	SF-1	画質耐久性	ブレード クリーニング性
		素材	比重	径(mm)				
実施例1	(1) 60	PMMA	1.19	0.75	5.95×10^4 (80℃) ²⁾	121	○	○
2	(1) 60	"	"	0.75	8.98×10^4 (40℃)	119	○	○
3	(1) 60	PE	0.92	1.00	5.95×10^4 (80℃)	131	○	○
4	(1) 60	PTFE	2.10	3.00	5.95×10^4 (80℃)	133	○	○
5	(2) 60	PMMA	1.19	0.75	8.82×10^4 (80℃)	124	○	○
6	(2) 60	PE	0.92	1.00	8.82×10^4 (80℃)	119	○	○
7	(2) 60	PTFE	2.10	3.00	8.82×10^4 (80℃)	127	○	○
8	(3) 60	PMMA	1.19	0.75	7.20×10^4 (80℃)	121	○	○
9	(4) 60	"	1.19	0.75	1.00×10^4 (40℃)	111	○	○
10	(1) 10	"	1.19	0.75	0.87×10^4 (40℃)	118	○	○
11	(1) 10	PE	0.92	1.00	8.72×10^4 (90℃)	131	○	○
12	(1) 10	PTFE	2.10	3.00	8.72×10^4 (90℃)	134	○	○
比較例1	(1) 60	-	-	-	-	105	-	×
2	(1) 60	PMMA	1.19	0.75	2.14×10^8 (30℃)	139	×	○
3	(1) 60	"	"	"	1.49×10^8 (95℃)	-	×	×
4	(1) 10	"	"	"	3.22×10^8 (30℃)	-	合着：トナー得られず	
5	(2) 60	PE	0.92	1.00	2.14×10^8 (30℃)	108	-	×
6	(3) 60	PTFE	2.10	3.00	1.99×10^8 (95℃)	-	融着：トナー得られず	
7	(4) 10	PMMA	1.19	0.75	5.10×10^8 (30℃)	-	合着：トナー得られず	

1) 化合物の添加量(重量部)

2) スラリー温度

【0095】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって低軟化点物質を多量に含むトナーにおいても適度な異形化処理が可能となり、ブレードクリーニング性及び複数枚の複写に対しても画質の劣化が発生しない優れた静電荷

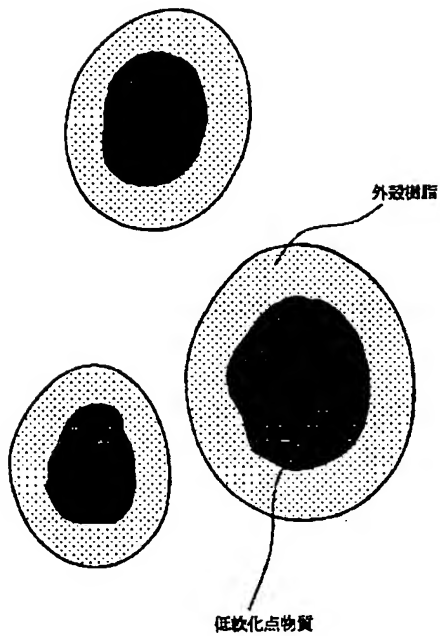
像現像用トナーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】低軟化点物質が、外殻樹脂で内包化されているトナー断層の模式図である。

【図 1】

トナー粒子の断面



フロントページの続き

(72) 発明者 稲葉 功二
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内